

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第34卷 第1期

Vol.34 No.1

2013

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

长三角背景地区秋冬季节大气气态总汞含量特征研究	窦红颖,王书肖,王龙,张磊,郝吉明 (1)
厦门城区大气颗粒物 PM ₁₀ 中有机酸源谱特征分析	杨冰玉,黄星星,郑桢,刘碧莲,吴水平 (8)
兴隆大气气溶胶中水溶性无机离子分析	李杏茹,宋爱利,王英锋,孙颖,刘子锐,王跃思 (15)
气相组分对氨吸收同步脱除模拟烟气 SO ₂ 和 NO _x 的影响	王鸿,朱天乐,王美艳 (21)
麦秸全量还田下太湖地区两种典型水稻土稻季氨挥发特性比较	汪军,王德建,张刚,王远 (27)
单光子/光电子在线质谱实时分析聚氯乙烯热分解/燃烧产物	陈文东,侯可勇,陈平,李芳龙,赵无垠,崔华鹏,花磊,谢园园,李海洋 (34)
碱性活性炭表面特征及其吸附甲烷的研究	张梦竹,李琳,刘俊新,孙永军,李国滨 (39)
夏季黄渤海表层海水中二甲亚砜 (DMSO) 的浓度分布	王敏,张洪海,杨桂朋 (45)
2010年秋季长江口口外海域 CDOM 的三维荧光光谱-平行因子分析	闫丽红,陈学君,苏荣国,韩秀荣,张传松,石晓勇 (51)
基于集合均方根滤波的太湖叶绿素 a 浓度估算与预测	李渊,李云梅,王桥,张卓,郭飞,吕恒,毕坤,黄昌春,郭宇龙 (61)
基于 HJ1A-CCD 数据的高光谱影像重构研究	郭宇龙,李云梅,朱利,徐德强,李渊,檀静,周莉,刘阁 (69)
重庆雪玉洞岩溶地下河地球化学敏感性研究	徐尚全,杨平恒,殷建军,毛海红,王鹏,周小萍 (77)
区域点源和非点源磷入河量计算的二元统计模型	陈丁江,孙嗣畅,贾颖娜,陈佳勃,吕军 (84)
秦淮河典型河段总氮总磷时空变异特征	李跃飞,夏永秋,李晓波,熊正琴,颜晓元 (91)
湘江沉积物铜和汞质量基准的建立及其应用	蒋博峰,桑磊鑫,孙卫玲,郝伟,李丽,邓宝山 (98)
丹江口水库迁建区土壤重金属分布及污染评价	张雷,秦延文,郑丙辉,时瑶,韩超男 (108)
汾河水库周边土壤重金属含量与空间分布	李晋昌,张红,石伟 (116)
黄河下游引黄灌区地下水重金属分布及健康风险评估	张妍,李发东,欧阳竹,赵广帅,李静,柳强 (121)
胶州湾、套子湾及四十里湾表层沉积物中有机氯农药的含量和分布特征	刘艺凯,钟广财,唐建辉,潘晓辉,田崇国,陈颖军 (129)
基于干扰梯度的钦江流域底栖动物完整性指数候选参数筛选	卢东琪,张勇,蔡德所,刘朔孺,陈燕海,王备新 (137)
海洋细菌 <i>Marinobacter adhaerens</i> HY-3 分离鉴定及对中肋骨条藻的化感作用	王洪斌,陈文慧,李信书,李士虎,阎斌伦 (145)
水稻秸秆浸泡液对铜绿微囊藻生理特性的影响	苏文,孔繁翔,于洋,贾育红,张民 (150)
化感物质肉桂酸乙酯对蛋白核小球藻生长及生理特性的影响	高李李,郭沛涌,苏光明,魏燕芳 (156)
无负压供水模式下管网水力模拟与安全评价分析	王欢欢,刘书明,姜帅,孟凡琳,白璐 (163)
天然有机物的相对分子质量分布及亲疏水性对微滤膜组合工艺中膜污染的影响	胡孟柳,林洁,许光红,董秉直 (169)
不同基质条件下透性处理对脱硫弧菌硫酸盐还原活性的影响	徐慧伟,张旭,李立明,郑光洁,李广贺 (177)
基于零价铁的双金属体系对六氯苯还原脱氯研究	曾宪委,刘建国,聂小琴 (182)
负载型 TiO ₂ 光电催化降解孔雀石绿的动力学研究	张小娜,周少奇,周晓 (188)
污水厂微曝气系统工况下充氧性能测试与分析	吴媛媛,周小红,施汉昌,邱勇 (194)
微气泡及其产生方式对活性污泥混合液性质的影响	刘春,马锦,张磊,张静,张明,吴根 (198)
不同氮浓度冲击对颗粒污泥脱氮过程中 N ₂ O 产生量的影响	韩雪,高大文 (204)
模拟电镀污泥重金属浸出液对氧化亚铁硫杆菌活性的影响	谢鑫源,孙培德,楼菊青,郭茂新,马王钢 (209)
嗜麦芽窄食单胞菌对铜的吸附特性与离子交换	白洁琼,尹华,叶锦韶,彭辉,唐立楠,何宝燕,李跃鹏 (217)
阴离子表面活性剂改性水滑石吸附硝基苯的特性研究	夏燕,朱润良,陶奇,刘汉阳 (226)
活性氧化铝对水中磷的去除与回收研究	孟文娜,谢杰,吴德意,张振家,孔海南 (231)
北京城区可吸入颗粒物分布与呼吸系统疾病相关分析	杨维,赵文吉,官兆宁,赵文慧,唐涛 (237)
北京市市售鸡蛋和鸭蛋中全氟化合物的污染水平研究	齐彦杰,周珍,史亚利,孟昭福 (244)
北京市场常见淡水食用鱼体内农药残留水平调查及健康风险评估	于志勇,金芬,孙景芳,原盛广,郑蓓,张文婧,安伟,杨敏 (251)
多效应残差法 (MERA) 表征二甲亚砜-农药二元混合物毒性相互作用	霍向晨,刘树深,张晶,张瑾 (257)
利用 DGGE-菌落原位杂交法分离土壤中精喹禾灵降解菌	吕欣,彭霞薇,呼庆,马安周,江泽平,魏远 (263)
不同白腐真菌复配方式对产酶的影响	孟瑶,梁红,高大文 (271)
不同施肥措施对土壤活性有机碳的影响	张瑞,张贵龙,姬艳艳,李刚,常泓,杨殿林 (277)
垦殖对湿地土壤有机碳垂直分布及可溶性有机碳截留的影响	霍莉莉,邹元春,郭佳伟,吕宪国 (283)
黄河三角洲碱蓬湿地土壤有机碳及其组分分布特征	董洪芳,于君宝,管博 (288)
丘陵林地土壤酸化改良剂的集中施用-自然扩散修复技术研究	方熊,刘菊秀,尹光彩,赵亮,刘世忠,褚国伟,李义勇 (293)
重度滴滴涕污染土壤低温等离子体修复条件优化研究	陈海红,骆永明,滕应,刘五星,潘澄,李振高,贾玉娟 (302)
无定形 Fe(OH) ₃ 和 Fe ₃ O ₄ 共沉淀态 As 的化学提取	陈义萍,王少峰,黄永锋 (308)
铝和锰对外生菌根真菌生长、养分吸收及分泌作用的影响	李华,黄建国,袁玲 (315)
污泥和餐厨垃圾联合干法中温厌氧消化性能研究	段妮娜,董滨,李江华,戴翎翎,戴晓虎 (321)
高比表面生物质炭的制备、表征及吸附性能	李坤权,李焯,郑正,桑大志 (328)
基于情景分析的浙江沿海地区环境污染防治战略研究	田金平,陈吕军,杜鹏飞,钱易 (336)
微生物全细胞传感器在重金属生物可利用度监测中的研究进展	侯启会,马安周,庄绪亮,庄国强 (347)
2012 城市生态学术研讨会会议论文	
北京市城乡环境梯度下街尘中重金属污染特征	何小艳,顾培,李叙勇,赵洪涛 (357)
北京市道路灰尘中污染物含量沿城乡梯度、道路密度梯度的变化特征	唐荣莉,马克明,张育新,毛齐正 (364)
北京城市典型下垫面降雨径流污染初始冲刷效应分析	任玉芬,王效科,欧阳志云,侯培强 (373)
洋河流域张家口段河流水质演化及驱动因子分析	虎博,王铁宇,吕永龙,杜立宇,罗维 (379)
低碳交通电动汽车减排潜力及其影响因素分析	施晓清,李笑诺,杨建新 (385)
北京市社区生活垃圾分类收集实效调查及其长效管理机制研究	邓俊,徐琬莹,周传斌 (395)
人工湿地在应用中存在的问题及解决措施	黄锦楼,陈琴,许连煌 (401)
《环境科学》征订启事 (26)	《环境科学》征稿简则 (68)
信息 (76,144,301,400)	专辑征稿通知 (394)

无定形 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 和 Fe_3O_4 共沉淀态 As 的化学提取

陈义萍^{1,2}, 王少锋¹, 贾永锋^{1*}

(1. 中国科学院沈阳应用生态研究所污染生态与环境工程重点实验室, 沈阳 110016; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要: 无定形铁氧化物结合态砷的迁移性和生物可利用性易受环境变化影响. 分别以 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 盐酸和 $0.2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 草酸铵缓冲溶液为提取剂, 以新制备和室温老化(3个月、6个月)的共沉淀态 $\text{Fe}(\text{OH})_3\text{-As}$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-As}$ 为提取对象, 研究提取时间、液固比、 Fe/As 摩尔比和室温老化对 As 提取效率的影响. 结果表明, $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 盐酸提取 $\text{Fe}(\text{OH})_3\text{-As}$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-As}$ 共沉淀时液固比应分别为 50、200 左右, $0.2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 草酸铵缓冲溶液提取 $\text{Fe}(\text{OH})_3\text{-As}$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-As}$ 共沉淀时需保证加入的草酸根与固相中 Fe 的摩尔比分别为 4、2.5; 盐酸和草酸铵缓冲溶液提取时间 2 h 即可. 样品 Fe/As 摩尔比和室温老化对 $\text{Fe}(\text{OH})_3\text{-As}$ 共沉淀的溶解提取影响不大, 但对 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-As}$ 共沉淀的提取影响比较大, Fe/As 摩尔比越大, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-As}$ 共沉淀越不易被提取; 老化时间越长, 其中共沉淀的 As 越不易被溶解提取. 值得注意的是: 盐酸和草酸铵缓冲溶液提取过程中如果有不溶固相存在, 会发生 As 的再吸附, 使无定形铁氧化物共沉淀态砷的测定不准确.

关键词: 铁氧化物; As 形态; 老化; 提取时间; 液固比; Fe/As 摩尔比

中图分类号: X131 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2013)01-0308-07

Chemical Extraction of Arsenic Co-precipitated with Amorphous $\text{Fe}(\text{OH})_3$ and Fe_3O_4

CHEN Yi-ping^{1,2}, WANG Shao-feng¹, JIA Yong-feng¹

(1. Key Laboratory of Pollution Ecology and Environmental Engineering, Institute of Applied Ecology, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China; 2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: The mobility and bioavailability of As combining with amorphous Fe oxides is vulnerable to the environment. In order to figure out the specific effects of ageing time, Fe/As molar ratio and extractant-to-solid ratio on As extraction procedure, we chose $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ hydrochloride acid and $0.2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ammonium oxalate/oxalic acid as extractants to extract synthetic $\text{Fe}(\text{OH})_3\text{-As}$ and $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-As}$ co-precipitates. The results showed that: ① During the extraction of $\text{Fe}(\text{OH})_3\text{-As}$ and $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-As}$ co-precipitates by $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ hydrochloride acid, extractant-to-solid ratio should be 50 and 200, respectively; while extracted by $0.2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ammonium oxalate/oxalic acid, the molar ratio of $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ to Fe in $\text{Fe}(\text{OH})_3$ and Fe_3O_4 solid phases should be 4 and 2.5, ② The extraction time conducted by hydrochloride acid and ammonium oxalate/oxalic acid should be within 2 hours. ③ The Fe-to-As molar ratio and ageing at room temperature had a little influence on the extraction of $\text{Fe}(\text{OH})_3\text{-As}$ co-precipitation, but significantly influenced on $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-As}$ co-precipitation. With increase of the Fe/As molar ratio and extension of the ageing time, the $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-As}$ co-precipitate became more difficult to be dissolved. ④ It was worth noting that, As would be re-adsorbed by the insoluble solid phase during the extraction by hydrochloride acid and ammonium oxalate/oxalic acid. So the inaccurate measurement would emerge during the extraction of As combining with amorphous Fe oxides.

Key words: iron oxides; arsenic species; ageing; extraction time; extractant-to-solid ratio; Fe/As molar ratio

砷(As)是一种有毒类金属元素,大量 As 通过采矿、冶金、杀虫剂、除草剂和木材防腐剂的应用进入环境^[1]. 进入环境的 As 主要在土壤、沉积物中富集,在一定条件下可通过溶解、解吸等过程释放到水体中,进而对生态系统和人体健康造成危害. 土壤、沉积物中的 As 能以多种形式存在,如溶解态、吸附态、共沉淀态、硫化物等. 不同形态的 As 迁移性、毒性、生物有效性不同,对其地球化学行为有较大的影响. 因此,确定土壤、沉积物中 As 的赋存形态对于揭示其生物地球化学行为和归趋有重要意义.

目前,认识环境中 As 的赋存形态的方法主要有光谱法和化学提取法. 光谱法包括 X 射线谱(如 XRD、XRF、XPS、XAS)和振动谱(如 FTIR、RS),可用来分析原子化合价、配位键、质子化等,但这些方法检出限较高,对含量低,成分复杂的环境样品无法准确表征^[2]. 近年来,同步辐射 X 射线吸收光

收稿日期: 2012-03-02; 修订日期: 2012-05-08

基金项目: 中国科学院知识创新工程重要方向项目(KZCX2-YW-JS405)

作者简介: 陈义萍(1986~),女,硕士研究生,主要研究方向为土壤/沉积物中砷的连续提取方法, E-mail: chenyingping020217@163.com

* 通讯联系人, E-mail: yongfeng.jia@iae.ac.cn

谱极大促进了环境中 As 赋存形态的研究,但是该技术对设备要求较高,也不能区分某些形态 As (如吸附态 As 和共沉淀态 As). 自 1979 年 Tessier 建立沉积物中重金属的连续提取方法,化学提取成为研究环境中重金属形态的重要手段^[2,3]. 虽然化学提取精度低,选择性差,但它灵敏度高,可达 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 级,且操作条件简单,易实现. 同时化学提取是基于结合相的化学性质对重金属形态的进行划分的,有助于更直接地判断固相中重金属的迁移性和生物有效性^[3]. 由于环境中的 As 主要以阴离子形式存在,其化学提取的基础与主要以阳离子形式存在的重金属不同,因此建立 As 的化学连续提取方法需要对 As 的赋存形态和地球化学行为有深入理解. 近年来,一些学者提出了针对 As 的提取方法,但是,大部分方法采用了阳离子型金属的分级方法,并不适合 As 的提取. 一些学者根据 As 在环境中的界面过程对 As 的赋存形态进行了重新划分,对提取方法也进行了优化,但是对于准确完整认识 As 的形态仍有较大距离. 需要解决的问题主要包括:具有较高针对性的提取剂的选择,提取时间的优化,以及固液比的确定.

土壤和沉积物中的铁氧化物对 As 的行为有重要影响^[4,5]. 如氧化环境中,铁氧化物(水合氧化铁、针铁矿、赤铁矿等)通过吸附或共沉淀的方式将 As 固定^[6,7]; 还原环境中铁氧化物的还原性溶解或碱性环境中吸附态 As 的解吸都可能会导致 As 的大量释放^[8,9]. 研究表明,无定形铁氧化物结合态砷在环境中的活性较高,环境条件(如 pH、氧化还原条件等)的改变容易导致其中结合的砷从固相中释放进入环境,成为生物有效态砷,对生态环境及人体健康构成威胁^[10,11]. 同时不同结晶程度的铁氧化物结合态砷对环境变化的敏感程度不同,导致其潜在的迁移性和生物可利用性存在差别^[12]. 因此,建立高效、特异性强的土壤、沉积物中铁氧化物结合态 As 的提取方法对于正确评价环境中砷的潜在迁移性和生物有效性,认识砷的地球化学行为等具有重要意义. 盐酸和草酸盐是铁氧化物结合态 As 化学提取中常用的提取剂,分别通过质子溶解和络合溶解来提取非常无定形态铁氧化物结合态 As 和无定形铁氧化物结合态 As^[13~16]. 由于缺乏深入的研究和探讨,前人的提取方案对提取剂浓度、提取时间、提取液固比等参数的设定差异很大,对 Fe 氧化物结合态 As 的形态划分也较为模糊,这非常不利于准确认识土壤/沉积物样品中的 As 赋存形态,更不能准确揭示其地球化学行为.

本研究针对现有的化学提取方法中存在的问题,以实验室制备的环境中常见的铁氧化物[水合氧化铁($\text{Fe}(\text{OH})_3$)、磁铁矿(Fe_3O_4)、针铁矿]共沉淀态 As 为对象,以盐酸、草酸铵缓冲溶液为提取剂进行提取实验,同时考察老化对提取的影响,以期为进一步改良提供依据.

1 材料与方法

1.1 Fe 氧化物-As 共沉淀样品的合成

1.1.1 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -As 共沉淀样品的合成^[17]

将 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液与 pH 值为 1.5 的 Na_3AsO_4 溶液以一定的 Fe/As 摩尔比(50、1 000)混合,在机械搅拌的条件下快速加入 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右 NaOH 溶液至 pH 值为 3,然后慢慢滴加 NaOH 溶液将 pH 值调至 7~8 之间,稳定 24 h,然后将悬浊液定容,定容后悬浊液中 Fe 的浓度为 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. 将部分样品过滤,固体冷冻干燥. 剩余悬浊液室温放置老化 3 个月、6 个月.

1.1.2 Fe_3O_4 -As 共沉淀样品的合成^[18]

先将 FeSO_4 溶液与 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液混合,混合液中 $\text{Fe}(\text{II})/\text{Fe}(\text{III}) = 1/2$,然后再将其与 pH 值调至 1.5 的 Na_3AsO_4 溶液以一定的 Fe/As 摩尔比(50、1 000)混合,用 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液将溶液 pH 调至 9~10,稳定 24 h(期间不断监测 pH),然后将悬浊液定容,定容后悬浊液中 Fe 的浓度为 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. 以上过程在氮气保护下进行. 将部分样品过滤,固体冷冻干燥,剩余样品密封室温放置老化 3 个月、6 个月.

1.1.3 针铁矿的合成^[19]

在 1 L 的聚四氟乙烯烧杯中加入 50 mL $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液,接着快速加入 90 mL $5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 溶液,同时快速机械搅拌,形成的水合氧化铁立即用去离子水定容到 1 L,然后将烧杯放在 70°C 烘箱中 60 h. 从烘箱中取出后冷却到室温,在 $4\,000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 下离心分离,倒掉上清液后将固体放入真空干燥箱中 40°C 干燥.

1.2 提取剂

$1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸(优级纯,沈阳经济开发区试剂厂)和 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 草酸铵(分析纯,天津科密欧化学试剂有限公司)缓冲溶液($\text{pH} = 3.25$).

1.3 Fe 氧化物-As 共沉淀单一样品的提取

取一定量共沉淀样品,置于 100 mL 锥形瓶,加入 20 mL 提取剂,在 25°C , $170 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的空气浴摇床中振荡. 提取结束后将提取液用 $0.2 \mu\text{m}$ 滤膜进

行固液分离,测定提取液中 As、Fe 的浓度. 提取条件设置如表 1 所示.

表 1 含 As 铁氧化物单一样品提取条件

Table 1 Extraction procedures for each single As-bearing Fe oxides

形态	$n(\text{Fe})/n(\text{As})$	提取剂	提取时间/h	液固比(干重)/ $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$
$\text{Fe}(\text{OH})_3$ -As 共沉淀	50、1 000	① $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸 ② $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 草酸铵 缓冲溶液($\text{pH} = 3.25$)	1 ~ 24	50、200、500
Fe_3O_4 -As 共沉淀				

1.4 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -As 共沉淀与针铁矿混合样品的提取

称取 0.2 g 新制备的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -As 共沉淀干样,与 0.3 g 不含 As 的针铁矿混合,放入锥形瓶中,加入 100 mL 盐酸或草酸铵缓冲溶液(提取剂的加入量与新制备的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -As 共沉淀样品的液固比为 500,保证其全部溶解),放入空气浴摇床中在 $170 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 下振荡提取 24 h. 再分别称取 0.2 g 新制备的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -As 共沉淀干样和 0.325 g 针铁矿,在与提取混合矿物相同的条件下进行提取作为空白对照,在 1、2、4、6、12、24 h 各取样 2 mL,过 $0.22 \mu\text{m}$ 滤膜将固液分离,测定液相的 As、Fe 浓度.

1.5 As、Fe 浓度测定

固体用 $4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸溶解后测定溶解液中 As、Fe 浓度作为矿物中总 As、总 Fe 的含量. 针铁矿中加入 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 草酸铵缓冲溶液 + 抗坏血酸 96°C 加热溶解后测定 Fe 含量作为针铁矿中的总 Fe 含量^[15].

As 浓度测定:取适量提取液或溶解液,加入 1 mL 还原剂(5% 硫脲 + 5% 抗坏血酸),用 5% 盐酸定容,摇匀后静置预还原 4 h 以上,用氢化物发生-原子荧光分析仪(AFS-2202,北京海光)测定.

Fe 浓度测定:取适量提取液或溶解液,5% HNO_3 稀释定容,用原子吸收分析仪(Varain AA240)进行测定.

1.6 XRD 分析

对 Fe/As 摩尔比 1 000 的 Fe_3O_4 -As 共沉淀老化 7 d 和 180 d 样品进行 X 射线衍射(XRD)分析.

2 结果与讨论

2.1 提取条件的确定

2.1.1 提取时间的确定

提取时间的确定原则是保证完全提取的前提下尽量缩短提取时间.

(1) 盐酸提取 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -As 共沉淀的提取时间的确定

$1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸提取新制备的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -As 共沉淀样品 2 h 时,铁的提取率已达到 95% 以上[图 1(a)],说明 2 h 的提取时间下盐酸已将固体基本完全溶解. 因此将盐酸的提取时间确定为 2 h.

(2) 草酸铵缓冲溶液提取 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -As 共沉淀的提取时间的确定

$0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 草酸铵缓冲溶液提取新制备的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -As 共沉淀 2 h 后,砷、铁提取率趋于稳定[图 1(b)],且除 Fe/As 摩尔比 1000 的样品的砷提取率在 90% 左右,其他砷、铁提取率均在 95% 以上,说明 2 h 时样品已基本提取完全. 因此将草酸铵缓冲溶液的提取时间确定为 2 h.

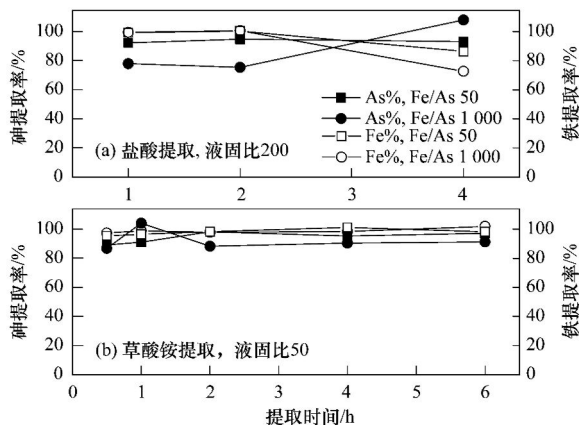


图 1 盐酸和草酸铵缓冲溶液提取新制备的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -As 共沉淀中砷、铁提取率随时间的变化

Fig. 1 Trend of extraction rate of As and Fe in the extraction of fresh $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -As co-precipitates conducted by hydrochloride acid and oxalate buffer

2.1.2 液固比的确定

液固比是提取时提取剂的用量(mL)与被提取物质量(g)之间的比值. 当液固比过小,提取剂用量不够时,被提取相中的砷不能被完全提取,若液固比过大,则会造成提取剂的浪费,所以液固比的确定原则是在保证完全提取的前提下尽量减少提取剂的用量.

(1) 盐酸提取 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -As 共沉淀的液固比的确定

盐酸提取新制备的 Fe/As 摩尔比 50 的共沉淀态 $\text{Fe}(\text{OH})_3\text{-As}$ 样品,液固比 50、200 时砷、铁提取率都在 95% 以上(表 2),液固比 50 的 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 盐酸的用量足以完全提取 $\text{Fe}(\text{OH})_3\text{-As}$ 共沉淀样品,因此盐酸提取 $\text{Fe}(\text{OH})_3\text{-As}$ 共沉淀的液固比为 50 即可。

(2) 草酸铵缓冲溶液提取 $\text{Fe}(\text{OH})_3\text{-As}$ 共沉淀的液固比的确定

$0.2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 草酸铵缓冲溶液提取新制备的

表 2 盐酸、草酸铵缓冲溶液提取 $\text{Fe}(\text{OH})_3\text{-As}$ 共沉淀样品 2 h 时的砷、铁提取率

$n(\text{Fe})/n(\text{As})$	提取液固比 $/\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$	样品老化程度	盐酸提取		草酸铵缓冲溶液提取	
			As 提取率/%	Fe 提取率/%	As 提取率/%	Fe 提取率/%
50	50	新制备	95	100	3	32
		新制备	96	89	98	98
	200	老化 3 个月	100	100	99	100
		老化 6 个月	95	94	101	94
1 000	200	新制备	83	95	88	98

(3) 盐酸提取 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-As}$ 共沉淀的液固比的确定

盐酸提取新制备的 Fe/As 摩尔比 50 的共沉淀态 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-As}$ 样品(表 3),液固比 120 时,砷、铁提取率分别为 85%、90%,砷、铁没有被完全提取;液固比 200 时砷、铁提取率分别为 96%、98%,已经基本完全提取;液固比 500 时砷、铁提取率则达到 100%。由此可见,液固比 200 时已经基本完全提取,液固比增加到 500 对 As 提取量的增加实际意义不大,所有提取新制备的 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-As}$ 共沉淀时,液固比 200 的盐酸用量即可。

表 3 盐酸、草酸铵缓冲溶液提取 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-As}$ 共沉淀样品 2 h 时的砷、铁提取率

$n(\text{Fe})/n(\text{As})$	提取液固比 $/\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$	样品老化程度	盐酸提取		草酸铵缓冲溶液提取	
			As 提取率/%	Fe 提取率/%	As 提取率/%	Fe 提取率/%
50	120	新制备	85	90	2	46
		新制备	96	98	23	77
	200	老化 3 个月	20	67	34	70
		老化 6 个月	1.9	12	6	9.6
	500	新制备	101	106	103	98
1 000	200	新制备	9	27	16	80

2.2 铁砷比对共沉淀态 As 提取的影响

2.2.1 Fe/As 摩尔比对 $\text{Fe}(\text{OH})_3\text{-As}$ 共沉淀提取的影响

比较盐酸提取 Fe/As 摩尔比 50 和 1 000 的 $\text{Fe}(\text{OH})_3\text{-As}$ 共沉淀的提取结果(表 2),盐酸对两种 Fe/As 摩尔比的样品的铁提取率相差不大,都在

$\text{Fe}(\text{OH})_3\text{-As}$ 共沉淀样品 2 h(表 2),液固比 50 时,砷、铁提取率分别只有 3% 和 32%;液固比增加到 200 时,砷、铁提取率则均增加到 98%,基本完全提取。由此可见,液固比 50 时砷、铁提取率低是由于提取剂用量不够造成的。通过计算得出液固比 50 和 200 时草酸根的加入量与液相中被溶解的 Fe 的摩尔比均在 4 左右,可见,大约 4 mol 草酸根可络合 1 mol Fe。因此,若要保证完全溶解共沉淀态 $\text{Fe}(\text{OH})_3\text{-As}$,草酸根与固相中 Fe 的摩尔比需大于 4。

(4) 草酸铵缓冲溶液提取 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-As}$ 共沉淀的液固比的确定

$0.2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 草酸铵缓冲溶液提取新制备的 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-As}$ 共沉淀样品时,随液固比的增加,砷、铁提取率随之明显增加,液固比 500 时砷、铁提取率可到达 100% 左右(表 3)。分别计算液固比 120 和 200 时草酸根的加入量与液相中溶解的 Fe 摩尔比,发现两者的摩尔比均在 2.5 左右,可见,大约 2.5 mol 草酸根可络合 1 mol Fe。因此,若要保证完全溶解 $\text{Fe}(\text{OH})_3\text{-As}$ 共沉淀,草酸根与固相中 Fe 的摩尔比需大于 2.5。

90% 以上,但对 Fe/As 摩尔比 50 的样品的砷提取率高于对 Fe/As 摩尔比 1 000 的样品的砷提取率,且对 Fe/As 摩尔比 1 000 的样品的砷提取率小于与之相对应的铁提取率。草酸铵缓冲溶液对不同 Fe/As 摩尔比的 $\text{Fe}(\text{OH})_3\text{-As}$ 共沉淀的提取结果(表 2)存在相同的规律。相同提取条件下不同 Fe/As 摩尔比的样

品的铁提取率相差不大,说明对样品中的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的溶解率基本相同,砷提取率的差别不是由固体溶解量不同造成的,而可能是As的再吸附造成的,即被溶解提取到液相中的As再次被吸附到了固体表面,使砷提取率降低.有研究表明对Ferrihydrite-As溶解时Fe、As的释放不同步,只有当固体表面积小到无法再吸附As时,其中的As才会全部释放^[19].由于提取2 h后固相基本全部被溶解,溶液中残留的固体是微量的,所以对As的再吸附量也很少,但Fe/As摩尔比50的样品中As含量较大,溶液中As的微量减少对砷提取率影响不大,而Fe/As摩尔比1 000的样品中As含量较小,即使是As的微量减少在砷提取率上也会体现得比较明显.

2.2.2 Fe/As 摩尔比对 Fe_3O_4 -As 共沉淀提取的影响

由提取结果(表3)可以看出,盐酸对Fe/As摩尔比50的样品砷、铁提取率远高于对Fe/As摩尔比1 000的样品砷、铁提取率.有研究表明异相金属会使 Fe_3O_4 的结晶度降低、晶体尺寸减小,且晶体尺寸减小程度随加入的异相金属的量的增加而增加^[21].所以盐酸对Fe/As摩尔比1 000的样品的铁提取率小于对Fe/As摩尔比50的样品可能是由于样品中的As含量不同使两种样品的结晶程度和晶体尺寸不同,从而造成了盐酸对两种样品的溶解程度的差别.草酸铵缓冲溶液提取时砷提取率小于铁提取率可能是As的再吸附造成了溶解过程中As、Fe释放不同步^[20].由Fe/As摩尔比对 Fe_3O_4 -As共沉淀样品提取的影响可以看出,环境样品中As的含量越低,随着老化时间的延长,其越能在环境中以更稳定的形态存在,其潜在迁移性和生物有效性也就越低.

2.3 老化对共沉淀态As提取的影响

2.3.1 老化对 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -As 共沉淀样品提取的影响

比较盐酸和草酸铵缓冲溶液对不同老化时间的Fe/As摩尔比50的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -As共沉淀样品的提取结果(表2)发现,无论是新制备的还是老化3个月、6个月的样品,液固比200时,固相都基本被全部溶解.水合氧化铁的结晶转化是非常缓慢的,Ford^[22]的研究结果表明,常温常压、没有催化剂的条件下,Fe/As摩尔比>100的含砷水合氧化铁的半转化时间为约300 d, Das等^[23]对在不同pH下2-Line Ferrihydrite的相转化程度随时间的变化拟合结果表明,pH 7、24℃条件下老化1 000 h后只有5%左右的Ferrihydrite转化为了Hematite,其他仍以Ferrihydrite的形式存在.本试验结果同样证实了这一点,室温

老化6个月对共沉淀态 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -As样品的形态基本无影响.由此可见,不论是新制备的还是3个月老化和6个月老化的共沉淀态 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -As样品,均为无定形态.

2.3.2 老化对 Fe_3O_4 -As 共沉淀样品提取的影响

由提取结果来看(表3),相同的液固比下,盐酸对 Fe_3O_4 -As共沉淀样品的砷、铁提取率随老化时间的延长而降低;草酸铵缓冲溶液对3个月老化样品的砷、铁提取率同样要高于6个月老化样品.由XRD谱图(图2)可以看出,6个月老化的 Fe_3O_4 -As共沉淀样品的结晶程度明显高于7 d老化样品.由此可见,老化使 Fe_3O_4 -As共沉淀样品的结晶程度增加,使其更难被盐酸、草酸铵缓冲溶液这类比较弱的提取剂溶解提取.老化会使环境中矿物的稳定性发生改变,不同的环境条件、不同矿物在环境中的老化速度不同.由实验结果可以看出, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -As共沉淀在常温常压下老化速度非常慢,其中结合的As在较长一段时间内易受环境变化的影响,潜在迁移性和生物有效性较大;而 Fe_3O_4 -As共沉淀的老化速度相对较快,常温老化一段时间以后,其中结合的As会以较稳定的形式存在,潜在迁移性和生物有效性降低.所以 Fe_3O_4 共沉淀态As比 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 共沉淀态As在环境中的稳定性高.

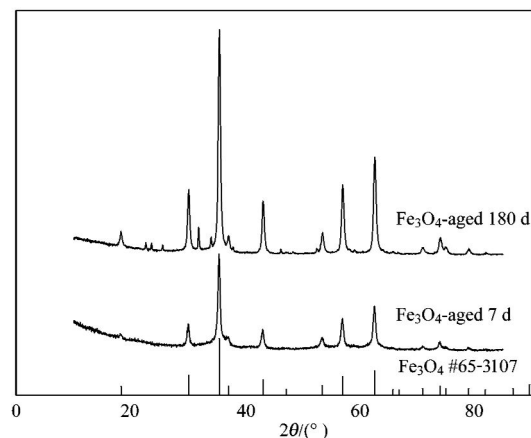


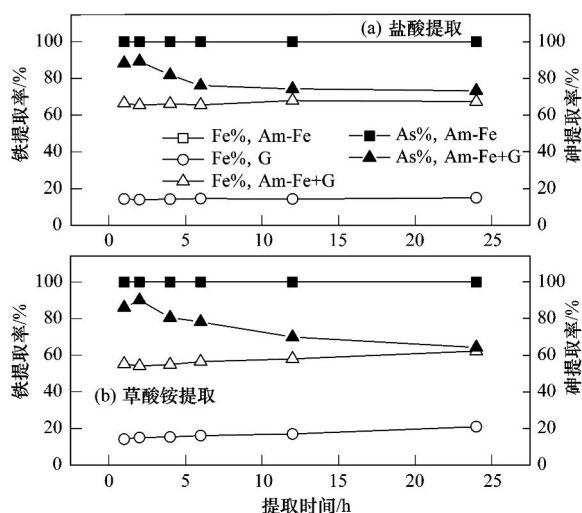
图2 不同老化时间的 Fe_3O_4 样品的XRD谱图

Fig. 2 XRD patterns of Fe_3O_4 with different ageing time

2.4 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -As 共沉淀掺杂针铁矿对As提取的影响

对 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -As共沉淀与针铁矿的混合样品的提取结果见图3. $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸单提取新制备的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -As共沉淀样品,1 h时固体全部溶解,由此可知,提取1 h时混合矿物中掺入的新制备的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -As共沉淀样品已全部溶解,剩余固体为未

被溶解的针铁矿,而砷的提取率在提取 1 h 时只有 88%,有 12% 的砷在随着 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶解释放后又未被溶解的针铁矿重新吸附,且随着时间的增加吸附的砷量增大. $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 草酸铵缓冲溶液提取时存在相同的规律,对混合样品提取的过程中,砷提取率由 86% 降到了 64%,提取过程中同样存在未被溶解的针铁矿对砷的再吸附. Jang 等^[24] 也认为在低 pH 值下溶解的砷容易被残留的固体再吸附. 由此可见,盐酸和草酸铵缓冲溶液提取过程中如果有不容固相存在,则会出现 As 的再吸附现象,仅用盐酸或草酸铵提取并不能准确确定无定形铁氧化物共沉淀态砷的比例. 磷酸盐通过与砷竞争吸附位点提取吸附态砷,提取时不会溶解固体中的其他矿物^[3,14,15],若在 HCl 提取和草酸铵缓冲溶液提取后再分别用磷酸盐溶液提取一次,则可以将再吸附的砷去除而不影响连续提取步骤中的后续提取.



Fe% : 铁提取率, As% : 砷提取率; Am-Fe: $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -As 共沉淀, G: goethite, Am-Fe + G: $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -As 共沉淀与 goethite 的混合物

图 3 单一及混合样品提取砷、铁提取率随时间的变化

Fig. 3 Extraction rate of As and Fe from each single and mixed synthetic Fe-oxides

3 结论

(1) $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸提取 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -As 共沉淀时液固比达到 50 即可,而提取 Fe_3O_4 -As 共沉淀时则需保证盐酸的用量在液固比 200 左右. $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 草酸铵缓冲溶液提取 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -As 共沉淀时,需保证草酸根的加入量与固相中 Fe 的摩尔比 > 4 ,提取 Fe_3O_4 -As 共沉淀时,则需保证这一比值 > 2.5 . 盐酸、草酸铵缓冲溶液提取无定形铁氧化物 [$\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 Fe_3O_4] 共沉淀态 As 时,提取时间 2 h

即可.

(2) 样品 Fe/As 摩尔比和老化对 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -As 共沉淀的溶解提取影响不大,但对 Fe_3O_4 -As 共沉淀的提取影响比较大. 老化则会使 Fe_3O_4 -As 共沉淀的结晶程度增加,导致共沉淀的 As 越不易被提取.

(3) 盐酸和草酸铵缓冲溶液提取过程中如果有不溶固相存在,会使无定形铁氧化物共沉淀态 As 的测定值小于实际值,仅用盐酸或草酸铵提取无法准确确定无定形铁氧化物共沉淀态砷的比例.

参考文献:

- [1] 孙歆, 韦朝阳, 王五一. 土壤中砷的形态分析和生物有效性研究进展[J]. 地球科学进展, 2006, **21**(6): 625-632.
- [2] Wang S L, Mulligan C N. Speciation and surface structure of inorganic arsenic in solid phases: a review [J]. Environment International, 2008, **34**(6): 867-879.
- [3] Keon N E, Swartz C H, Brabander D J, et al. Validation of an arsenic sequential extraction method for evaluating mobility in sediments[J]. Environmental Science & Technology, 2001, **35**(13): 2778-2784.
- [4] Johnston S G, Keene A F, Burton E D, et al. Iron and arsenic cycling in intertidal surface sediments during wetland remediation [J]. Environmental Science & Technology, 2011, **45**(6): 2179-2185.
- [5] Smedley P L, Kinniburgh D G. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters [J]. Applied Geochemistry, 2002, **17**(5): 517-568.
- [6] Bowtell R J. Sorption of arsenic by iron oxides and oxyhydroxides in soils[J]. Applied Geochemistry, 1994, **9**(3): 279-286.
- [7] Belzile N, Lebel J. Capture of arsenic by pyrite in near-shore marine sediments[J]. Chemical Geology, 1986, **54**(3-4): 279-281.
- [8] Moore J N, Ficklin W H, Johns C. Partitioning of arsenic and metals in reducing sulfidic sediments[J]. Environmental Science & Technology, 1988, **22**(4): 432-437.
- [9] Xie X J, Wang Y X, Su C L, et al. Arsenic mobilization in shallow aquifers of Datong Basin: Hydrochemical and mineralogical evidences[J]. Journal of Geochemical Exploration, 2008, **98**(3): 107-115.
- [10] 熊毅, 许冀泉, 陈家坊, 等. 土壤胶体(第一册)[M]. 北京: 科学出版社, 1983. 132-175.
- [11] Masscheleyn P H, Delaune R D, Patrick W H. Effect of redox potential and pH on arsenic speciation and solubility in a contaminated soil [J]. Environmental Science & Technology, 1991, **25**(8): 1414-1419.
- [12] 王立军, 章申, 张朝生, 等. 长江中下游稀土元素的水环境地球化学特征[J]. 环境科学学报, 1995, **15**(1): 57-65.
- [13] Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals [J]. Analytical Chemistry, 1979, **51**(7): 844-851.

- [14] Huang J H, Kretzschmar R. Sequential extraction method for speciation of arsenate and arsenite in mineral soils[J]. Analytical Chemistry, 2010, **82**(13): 5534-5540.
- [15] Wenzel W W, Kirchbaumer N, Prohaska T, *et al.* Arsenic fractionation in soils using an improved sequential extraction procedure[J]. Analytica Chimica Acta, 2001, **436**(2): 309-323.
- [16] Paul C J, Ford R G, Wilkin R T. Assessing the selectivity of extractant solutions for recovering labile arsenic associated with iron (hydr) oxides and sulfides in sediments[J]. Geoderma, 2009, **152**(1-2): 137-144.
- [17] Campbell K M, Malasarn D, Saltikov C W, *et al.* Simultaneous microbial reduction of iron(III) and arsenic(V) in suspensions of hydrous ferric oxide [J]. Environmental Science & Technology, 2006, **40**(19): 5950-5955.
- [18] Iida H, Takayanagi K, Nakanishi T, *et al.* Synthesis of Fe₃O₄ nanoparticles with various sizes and magnetic properties by controlled hydrolysis [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2007, **314**(1): 274-280.
- [19] Schwertmann U, Cornell R M. Iron Oxides in the laboratory preparation and characterization [M]. New York: VCH Publishers, 1991.
- [20] Pedersen H D, Postma D, Jakobsen R. Release of arsenic associated with the reduction and transformation of iron oxides [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2006, **70**(16): 4116-4129.
- [21] Ishikawa T, Kumagai M, Yasukawa A, *et al.* Influences of metal ions on the formation of γ -FeOOH and magnetite rusts [J]. Corrosion Science, 2002, **44**(5): 1073-1086.
- [22] Ford R G. Rates of hydrous ferric oxide crystallization and the influence on coprecipitated arsenate[J]. Environmental Science & Technology, 2002, **36**(11): 2459-2463.
- [23] Das S, Hendry M J, Essilfie-Dughan J. Transformation of two-line ferrihydrite to goethite and hematite as a function of pH and temperature[J]. Environmental Science & Technology, 2011, **45**(1): 268-275.
- [24] Jang M, Hwang J S, Choi S I. Sequential soil washing techniques using hydrochloric acid and sodium hydroxide for remediating arsenic-contaminated soils in abandoned iron-ore mines[J]. Chemosphere, 2007, **66**(1): 8-17.

CONTENTS

Characteristics of Total Gaseous Mercury Concentrations at a Rural Site of Yangtze Delta, China	DOU Hong-ying, WANG Shu-xiao, WANG Long, <i>et al.</i> (1)
Compositions of Organic Acids in PM ₁₀ Emission Sources in Xiamen Urban Atmosphere	YANG Bing-yu, HUANG Xing-xing, ZHENG An, <i>et al.</i> (8)
Analysis on Water-soluble Inorganic Ions in the Atmospheric Aerosol of Xinglong	LI Xing-ru, SONG Ai-li, WANG Ying-feng, <i>et al.</i> (15)
Effects of Gaseous Compositions the on Simultaneous Removal of NO _x and SO ₂ from Simulated Flue Gas by Ammonia Absorption	WANG Hong, ZHU Tian-le, WANG Mei-yan (21)
Comparing the Ammonia Volatilization Characteristic of Two Typical Paddy Soil with Total Wheat Straw Returning in Taihu Lake Region	WANG Jun, WANG De-jian, ZHANG Gang, <i>et al.</i> (27)
Real-Time Analysis of Polyvinyl Chloride Thermal Decomposition/Combustion Products with Single Photon Ionization/Photoelectron Ionization Online Mass Spectrometer	CHEN Wen-dong, HOU Ke-yong, CHEN Ping, <i>et al.</i> (34)
Surface Characteristics of Alkali Modified Activated Carbon and the Adsorption Capacity of Methane	ZHANG Meng-zhu, LI Lin, LIU Jun-xin, <i>et al.</i> (39)
Distribution of Dimethylsulfoxide(DMSO) in the Surface Water of the Yellow Sea and the Bohai Sea	WANG Min, ZHANG Hong-hai, YANG Gui-peng (45)
Resolving Characteristic of CDOM by Excitation-Emission Matrix Spectroscopy Combined with Parallel Factor Analysis in the Seawater of Outer Yangtze Estuary in Autumn in 2010	YAN Li-hong, CHEN Xue-jun, SU Rong-guo, <i>et al.</i> (51)
Estimation and Forecast of Chlorophyll a Concentration in Taihu Lake Based on Ensemble Square Root Filters	LI Yuan, LI Yun-mei, WANG Qiao, <i>et al.</i> (61)
Research of Hyperspectral Reconstruction Based on HJ1A-CCD Data	GUO Yu-long, LI Yun-mei, ZHU Li, <i>et al.</i> (69)
Research on the Sensitivity of Geochemical of Underground River in Chongqing Xueyu Cave	XU Shang-quan, YANG Ping-heng, YIN Jian-jun, <i>et al.</i> (77)
Bivariate Statistical Model for Calculating Phosphorus Input Loads to the River from Point and Nonpoint Sources	CHEN Ding-jiang, SUN Si-yang, JIA Ying-na, <i>et al.</i> (84)
Temporal and Spatial Variations of Total Nitrogen and Total Phosphorus in the Typical Reaches of Qinhuai River	LI Yue-fei, XIA Yong-qiu, LI Xiao-bo, <i>et al.</i> (91)
Derivation and Application of Sediment Quality Criteria of Cd and Hg for the Xiangjiang River	JIANG Bo-feng, SANG Lei-xin, SUN Wei-ling, <i>et al.</i> (98)
Distribution and Pollution Assessment of Heavy Metals in Soil of Relocation Areas from the Danjiangkou Reservoir	ZHANG Lei, QIN Yan-wen, ZHENG Bing-hui, <i>et al.</i> (108)
Concentrations of Soil Heavy Metals and Their Spatial Distribution in the Surrounding Area of Fenhe Reservoir	LI Jin-chang, ZHANG Hong, SHI Wei (116)
Distribution and Health Risk Assessment of Heavy Metals of Groundwaters in the Irrigation District of the Lower Reaches of Yellow River	ZHANG Yan, LI Fa-dong, OUYANG Zhu, <i>et al.</i> (121)
Concentrations and Distribution of Organochlorine Pesticides in the Surface Sediments of Jiaozhou Bay, Taozi Bay and Sishili Bay	LIU Yi-kai, ZHONG Guang-cai, TANG Jian-hui, <i>et al.</i> (129)
Choice of Macroinvertebrate Metrics for Constructing a Benthic-Index of Biotic Integrity Based on the Disturbance Gradients in the Qinjiang River Basin	LU Dong-qi, ZHANG Yong, CAI De-suo, <i>et al.</i> (137)
Isolation and Identification of <i>Marinobacter adhaerens</i> HY-3 and Its Allelopathy on <i>Skeletonema costatum</i>	WANG Hong-bin, CHEN Wen-hui, LI Xin-shu, <i>et al.</i> (145)
Effects of the Rice Straw on <i>Microcystis aeruginosa</i> Analyzed by Different Physiological Parameters	SU Wen, KONG Fan-xiang, YU Yang, <i>et al.</i> (150)
Effects of Allelochemicals Ethyl Cinnamate on the Growth and Physiological Characteristics of <i>Chlorella pyrenoidosa</i>	GAO Li-li, GUO Pei-yong, SU Guang-ming, <i>et al.</i> (156)
Hydraulic Simulation and Safety Assessment of Secondary Water Supply System with Anti-Negative Pressure Facility	WANG Huan-huan, LIU Shu-ming, JIANG Shuai, <i>et al.</i> (163)
Effect of Relative Molecular Mass Distribution and Hydrophilicity/Hydrophobicity of NOM on Membrane Fouling in MF-combined Process	HU Meng-liu, LIN Jie, XU Guang-hong, <i>et al.</i> (169)
Effect of Permeabilization on Sulfate Reduction Activity of <i>Desulfovibrio vulgaris</i> Hildenborough Cells in the Presence of Different Electron Donors	XU Hui-wei, ZHANG Xu, LI Li-ming, <i>et al.</i> (177)
Dechlorination of HCB by Bimetals Based on Zero Valent Iron	ZENG Xian-wei, LIU Jian-guo, NIE Xiao-qin (182)
Study on Kinetics of Photoelectrocatalytic Degradation of Supported TiO ₂ on Malachite Green	ZHANG Xiao-na, ZHOU Shao-qi, ZHOU Xiao (188)
Measurement and Analysis of Micropore Aeration System's Oxygenating Ability Under Operation Condition in Waste Water Treatment Plant	WU Yuan-yuan, ZHOU Xiao-hong, SHI Han-chang, <i>et al.</i> (194)
Influence of Microbubble and Its Generation Process on Mixed Liquor Properties of Activated Sludge	LIU Chun, MA Jin, ZHANG Lei, <i>et al.</i> (198)
Impact of Different Nitrogen Concentrations on the N ₂ O Production in the Denitrification Process of Granular Sludge	HAN Xue, GAO Da-wen (204)
Effect of Simulated Heavy Metal Leaching Solution of Electroplating Sludge on the Bioactivity of <i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i>	XIE Xin-yuan, SUN Pei-de, LOU Ju-qing, <i>et al.</i> (209)
Characteristic and Ion Exchanges During Cu ²⁺ and Cd ²⁺ Biosorption by <i>Stenotrophomonas maltophilia</i>	BAI Jie-qiong, YIN Hua, YE Jin-shao, <i>et al.</i> (217)
Sorption of Nitrobenzene to Anionic Surfactant Modified Layered Double Hydroxides	XIA Yan, ZHU Run-liang, TAO Qi, <i>et al.</i> (226)
Study on Phosphate Removal and Recovery by Activated Alumina	MENG Wen-na, XIE Jie, WU De-yi, <i>et al.</i> (231)
Spatial Distribution of Inhalable Particulate and Association with Respiratory Disease in Beijing City	YANG Wei, ZHAO Wen-ji, GONG Zhao-ning, <i>et al.</i> (237)
Pollution Levels of Perfluorochemicals in Chicken Eggs and Duck Eggs from the Markets in Beijing	QI Yan-jie, ZHOU Zhen, SHI Ya-li, <i>et al.</i> (244)
Residual Levels of Pesticides in Freshwater Fish from Beijing Aquatic Product Markets and Health Risk Assessment	YU Zhi-yong, JIN Fen, SUN Jing-fang, <i>et al.</i> (251)
Characterizing the Toxicity Interaction of the Binary Mixture Between DMSO and Pesticide by the Multi-Effect Residual Analysis (MERA)	HUO Xiang-chen, LIU Shu-shen, ZHANG Jing, <i>et al.</i> (257)
Isolation of Quinoloprop-ethyl-degrading Bacteria from Soil by DGGE-Colony <i>in situ</i> Hybridization	LÜ Xin, PENG Xia-wei, HU Qing, <i>et al.</i> (263)
White-Rot Fungi Combinations Impact on Enzyme Productions	MENG Yao, LIANG Hong, GAO Da-wen (271)
Effects of Different Fertilizer Application on Soil Active Organic Carbon	ZHANG Rui, ZHANG Gui-long, JI Yan-yan, <i>et al.</i> (277)
Effect of Reclamation on the Vertical Distribution of SOC and Retention of DOC	HUO Li-li, ZOU Yuan-chun, GUO Jia-wei, <i>et al.</i> (283)
Distribution Characteristics of Soil Organic Carbon and Its Composition in <i>Suaeda salsa</i> Wetland in the Yellow River Delta	DONG Hong-fang, YU Jun-bao, GUAN Bo (288)
Study the Restoration Technology of Concentrated Application-Natural Diffusion about Amendments of Acidified Soil of Hilly Woodland	FANG Xiong, LIU Ju-xiu, YIN Guang-cai, <i>et al.</i> (293)
Optimizing Remediation Conditions of Non-thermal Plasma for DDTs Heavily Contaminated Soil	CHEN Hai-hong, LUO Yong-ming, TENG Ying, <i>et al.</i> (302)
Chemical Extraction of Arsenic Co-precipitated with Amorphous Fe(OH) ₃ and Fe ₃ O ₄	CHEN Yi-ping, WANG Shao-feng, JIA Yong-feng (308)
Influence of Aluminum and Manganese on the Growth, Nutrient Uptake and the Efflux by Ectomycorrhizal Fungi	LI Hua, HUANG Jian-guo, YUAN Ling (315)
High-solids Anaerobic Co-digestion of Sludge and Kitchen Garbage Under Mesophilic Conditions	DUAN Ni-na, DONG Bin, LI Jiang-hua, <i>et al.</i> (321)
Preparation, Characterization and Adsorption Performance of High Surface Area Biomass-based Activated Carbons	LI Kun-quan, LI Ye, ZHENG Zheng, <i>et al.</i> (328)
Study on Strategies of Pollution Prevention in Coastal City of Zhejiang Province Based on Scenario Analysis	TIAN Jin-ping, CHEN Lü-jun, DU Peng-fei, <i>et al.</i> (336)
Advance in the Bioavailability Monitoring of Heavy Metal Based on Microbial Whole-cell Sensor	HOU Qi-hui, MA An-zhou, ZHUANG Xiu-liang, <i>et al.</i> (347)
Characteristics of Heavy Metal Contamination in Street Dusts Along the Urban-Rural Gradient Around Beijing	HE Xiao-yan, GU Pei, LI Xu-yong, <i>et al.</i> (357)
Content Trends of Pollutants in Street Dust of Beijing Along the Urban-Rural Gradient and Road Density Gradient	TANG Rong-li, MA Ke-ming, ZHANG Yu-xin, <i>et al.</i> (364)
Analysis of First Flush Effect of Typical Underlying Surface Runoff in Beijing Urban City	REN Yu-fen, WANG Xiao-ke, OUYANG Zhi-yun, <i>et al.</i> (373)
Temporal Variation of Water Quality and Driving Factors in Yanghe Watershed of Zhangjiakou	PANG Bo, WANG Tie-yu, LÜ Yong-long, <i>et al.</i> (379)
Research on Carbon Reduction Potential of Electric Vehicles for Low-Carbon Transportation and Its Influencing Factors	SHI Xiao-qing, LI Xiao-nuo, YANG Jian-xin (385)
Investigation of Waste Classification and Collection Actual Effect and the Study of Long Acting Management in the Community of Beijing	DENG Jun, XU Wan-ying, ZHOU Chuan-bin (395)
Problems and Countermeasures in the Application of Constructed Wetlands	HUANG Jin-lou, CHEN Qin, XU Lian-huang (401)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 汤鸿霄 陈吉宁 孟 伟 周宗灿 林金明
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2013年1月15日 34卷 第1期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 34 No. 1 Jan. 15, 2013

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧阳自远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市 2871 信箱(海淀区双清路 18 号, 邮政编码: 100085) 电话: 010-62941102, 010-62849343 传真: 010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel: 010-62941102, 010-62849343; Fax: 010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街 16 号 邮政编码: 100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话: 010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel: 010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京 399 信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国 内 定 价: 90.00 元

国外发行代号: M 205

国 内 外 公 开 发 行